



52

Deutsche Kl.: 12 g, 11/22  
12 o, 5/03  
12 o, 5/02

10

11

**Offenlegungsschrift 2 321 101**

21

Aktenzeichen: P 23 21 101.0-41

22

Anmeldetag: 26. April 1973

43

Offenlegungstag: 14. November 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Kobaltkatalysator

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Voges, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim; Baer,  
Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6940 Weinheim; Hupfer,  
Leopold, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Friedelsheim;  
Winderl, Siegfried, Dipl.-Chem., 6900 Heidelberg;  
Adam, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Hoffmann, Herwig, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

*Vgl. Ber. - h. 9/75*

Unser Zeichen: O.Z. 29 851 Mu/L

6700 Ludwigshafen, 24.4.1973

### Kobaltkatalysator

### Verfahren zur Hydrierung von Carbonsäuren zu Alkoholen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von ein- oder mehrwertigen, insbesondere aliphatischen Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen, sowie einen für diese Hydrierung besonders geeigneten Katalysator und dessen Herstellung.

Die Gewinnung von Alkoholen durch Hydrierung von Carbonsäuren ist technisch noch nicht befriedigend entwickelt, weil Carbonsäuren unter den Bedingungen, die normalerweise bei der Hydrierung herrschen, z.B. die üblichen Katalysatoren angreifen und auch sonstige Korrosionsprobleme verursachen. Deshalb ist das klassische Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Carbonsäuren die Hydrierung geeigneter Ester dieser Carbonsäuren.

In der Chemikerzeitung, Jahrg. 95 (1971), Seite 18 sind die Schwierigkeiten, die bei der direkten Hydrierung von Carbonsäuren auftreten, gewürdigt.

Aus der deutschen Patentschrift 1 235 879 ist nun bekannt, daß die direkte Hydrierung von Carbonsäuren zu Alkoholen mit Hilfe bestimmter Katalysatoren gelingt; es sind dies Kobaltkatalysatoren, die außerdem Kupfer und Mangan bzw. Chrom und gegebenenfalls eine anorganische Polysäure enthalten. Die in der genannten Patentschrift beschriebenen Katalysatoren können sowohl trägerfreie Katalysatoren wie Trägerkatalysatoren sein.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die genannten Katalysatoren, die nach der Erfahrung schwankende und zum Teil unbefriedigende Ergebnisse liefern, zu verbessern, wobei die Verbesserung im einzelnen insbesondere auf längere Lebensdauer, geringere mögliche Reaktionstemperatur und höhere Reaktionsgeschwindigkeiten abgestellt sein sollte.

29/73

-2-

geändert gemäß Eingabe

eingegangen am 6.6.73 Nr. 409846/0933

In der genannten Patentschrift ist u.a. erwähnt, daß sich als anorganische Säuren, die Polysäuren zu bilden vermögen, beispielsweise Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure und Wolframsäure eignen. Die genannte Patentschrift enthält weiterhin einen Hinweis der Art, daß die Verwendung von Molybdänsäure oder Vanadinsäure anstelle von Phosphorsäure es erlaubt, die Hydriertemperatur gegenüber einem Phosphorsäure enthaltenden Katalysator  $20^{\circ}\text{C}$  tiefer zu wählen, jedoch soll die Lebensdauer der Katalysatoren, die in dieser Weise modifiziert sind, geringer sein als die mit Phosphorsäure modifizierten Katalysatoren.

Es wurde nun gefunden, daß Kobalt-Katalysatoren, die vorzugsweise zur Hydrierung von Carbonsäuren zu Alkoholen geeignet sind und im wesentlichen aus Phosphorsäure enthaltenden Mischungen aus Kobalt, Kupfer und Mangan aufgebaut sind, die gestellten Anforderungen in überraschend hohem Maße erfüllen, wenn sie zusätzlich zur Phosphorsäure einen Gehalt an Molybdänsäure haben. Nach der Erfindung sollte der Gehalt, berechnet als Trioxid, 0,5 bis 5 % betragen.

Es wurde dabei gefunden, daß die Herstellung der neuen Katalysatoren in einer ganz bestimmten Weise geschehen sollte, um die besten Ergebnisse zu erhalten. Die Erfindung betrifft daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, wobei Kobalt, Kupfer und Mangan, gegebenenfalls zusammen mit Phosphorsäure in Form ihrer wäßrigen Salzlösungen gemischt und in fester Form ausgefällt sowie gegebenenfalls mit Wasserstoff behandelt werden, und wobei die spezielle Arbeitsweise darin besteht, daß man Kobalt, Kupfer und Mangan in an sich bekannter Weise im Gewichtsverhältnis des Kobalts zu Kupfer und/oder Mangan wie 2 : 1 bis 100 : 1 in Form ihrer wäßrigen Lösungen mit 0,2 bis 5 % Phosphorsäure (bezogen auf die als Oxide berechneten Metalle) mischt, die Lösung mittels einer Alkalicarbonatlösung bei einer Temperatur zwischen  $40$  und  $70^{\circ}\text{C}$  auf einen pH-Wert von wenigstens 8 bringt, wobei die oberhalb von pH 8 fällbaren Anteile der Lösung eine Suspension bilden, die Suspension zur Vervollständigung der Fällung auf einen pH-Wert unterhalb von 7,5 bringt, die ausgefällte Masse gewinnt, trocknet, zur Umwandlung in die

Oxide bei 400 bis 600°C mit Luft behandelt, gegebenenfalls nach einer weiteren Waschung die Masse mittels einer Lösung eines Salzes der Molybdänsäure tränkt und durch eine anschließende Säurebehandlung die Molybdänsäure fixiert sowie in an sich bekannter Weise formt, trocknet und tempert. Bei dieser Verfahrrensweise tritt als überraschender Effekt eine sehr gute Verformbarkeit der kobalthaltigen Grundmasse auf. Gegebenenfalls wird der Katalysator mit Wasserstoff in die Metallform gebracht.

Mit besonderem Vorteil werden nach dem genannten Verfahren solche Katalysatoren hergestellt, die - berechnet als Trioxid und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators - 2 bis 4 Gewichtsprozent Molybdän enthalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Hydrierung von ein- oder mehrwertigen - vorzugsweise aliphatischen, 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden - Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen an einem festen, vorzugsweise fest angeordneten Katalysator auf der Grundlage von Kupfer und Mangan enthaltendem Kobalt bei einer Temperatur zwischen 150 und 240°C und bei einem Druck von wenigstens 150 atü in einer Atmosphäre aus gasförmigem Wasserstoff, das sich in vorteilhafter Weise und mit hoher Ausbeute dann durchführen läßt, wenn man einen Katalysator, wie er vorstehend beschrieben wurde, verwendet.

Das Verfahren läßt sich auch auf solche Carbonsäuren, die normalerweise schwer hydrierbar sind, unterhalb von 225°C anwenden.

Die Katalysatoren entsprechend der Erfindung enthalten - jeweils im nicht reduzierten, kalzinierten Zustand - im allgemeinen 40 bis 60, insbesondere 46 bis 54 % Kobalt, berechnet als Co; 13 bis 17 % Kupfer, als Cu; 3 bis 8 % Mangan, als Mn; 0,1 bis 5 % Phosphate, als  $H_3PO_4$ ; sowie 0,5 bis 5 %, insbesondere 2 bis 4 % Molybdän, berechnet als  $MoO_3$ .

Die Struktur der Katalysatoren hängt naturgemäß von der Herstellung ab und ist für die spezielle Wirkung als Katalysator für die Hydrierung von Carbonsäuren zu Alkoholen wichtig: Die innere Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, liegt zwischen etwa 30 bis 80 m<sup>2</sup>/g, die Porosität, d.h. der Anteil an Hohlräumen im

Katalysatorkorn, beträgt im allgemeinen 0,14 bis 0,24 cm<sup>3</sup>/g.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß es sich bei den Katalysatoren gemäß der Erfindung keinesfalls um gesinterte Katalysatoren handelt, deren innere Oberfläche weniger als 20 m<sup>2</sup>/g beträgt und deren Porosität 0,18 cm<sup>3</sup>/g nicht überschreitet. Der Einfluß des Zusatzes von Molybdän wird durch eine schon bei geringen Zusatzmengen ausgeprägte, überraschende Zunahme des Litergewichts und der Härte sowie einer Abnahme der Porosität ohne Verlust von BET-Oberfläche gegenüber solchen Katalysatoren bemerkbar, die ohne einen solchen Zusatz - etwa entsprechend der deutschen Auslegeschrift 1 235 879 - erhalten worden sind. Gleichzeitig steigt die Aktivität und wird auch besser reproduzierbar.

Zur Herstellung der Katalysatoren geht man zweckmäßig aus von wäßrigen Lösungen gut löslicher Salze der katalytisch wirksamen Metalle, insbesondere deren Nitraten, in Konzentrationen von mehr als 10 %, und setzt eine geeignete Menge reiner Phosphorsäure zu.

Die Herstellung der Katalysatoren ist weiter bemerkenswert durch die Beobachtung, daß die Ausfällung der katalytisch wirksamen Substanzen aus wäßrigen Lösungen am besten zweistufig gelingt, wobei Metallsalzlösung und Fällungsmittel gleichzeitig in ein Rührgefäß einlaufen. Als Fällungsmittel in der ersten Stufe dient ein Alkalicarbonat, insbesondere Soda, danach wird - zweckmäßig mit einer Mineralsäure oder mit einer weiteren Menge der gegebenenfalls sauren Lösung der katalytisch wirksamen Metallsalze - der pH-Wert vermindert und die Fällung so vervollständigt.

Man hält in der ersten Stufe einen pH-Wert oberhalb von 8, z.B. von 8,5, ein; die obere Grenze des pH-Wertes wird im allgemeinen so gewählt, daß ca. 60 bis 70 % der Metallmengen gefällt werden. Die günstige Fällungstemperatur liegt im Bereich von 30 bis 70°, insbesondere bei 45 bis 50°C. Die Verweilzeit der Lösungen in den Rührbehältern beträgt ca. 1 bis 2 Stunden; sie ist jedoch nicht kritisch.

In der zweiten Stufe wird durch vorsichtiges Ansäuern bzw. - wie gesagt - Zugabe von Metallsalzlösung - die Fällung vervollstän-

digt, wobei ein pH-Wert von 6,8 bis 7,5 eingehalten werden sollte. Danach wird die filtrierte Masse gewaschen und getrocknet.

Man kann das vorstehend beschriebene zweistufige Verfahren in der 2. Stufe kontinuierlich oder absatzweise durchführen. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird beispielsweise die Metallsalzlösung zusammen mit Natriumcarbonat einem ersten Rührkessel kontinuierlich zugeführt, aus dem gerührten Kesselinhalt eine entsprechende Menge fortlaufend in einen zweiten Rührkessel überführt und in diesem zweiten Rührkessel durch Zugabe von weiterer Metallsalzlösung die Fällung vervollständigt.

Man kann aber auch die bei pH 8 im ersten Kessel teilweise gefällte Suspension in ca. 8 Stunden ansammeln und relativ rasch in ca. 0,5 bis 1,5 Stunden neutralisieren, wodurch sich eine teilweise diskontinuierliche Betriebsweise ergibt. Die getrocknete Carbonatfällung besitzt in diesem Falle in der Regel eine etwas kleinere Oberfläche (z.B. etwa 80 bis 90 m<sup>2</sup>/g gegenüber einer inneren Oberfläche von 120 bis 130 m<sup>2</sup>/g, wie sie bei einer geeigneten kontinuierlichen Betriebsweise erhalten wird). Die beobachtete Aktivität des Katalysators ist aber auch bei diskontinuierlicher Herstellungsweise befriedigend; der Unterschied in den Aktivitäten der jeweiligen Kontakte entspricht etwa den gemessenen inneren Oberflächen, obwohl die beobachteten Strukturen der Carbonatfällungen sich durch ihr Röntgendiagramm unterscheiden.

Wesentlicher Bestandteil der Erfindung ist nun die Behandlung des trockenen, aus den Carbonaten durch Glühen erhaltenen Oxidgemisches mit einer Molybdän enthaltenden Lösung.

Man behandelt demnach zunächst das Gemisch der Carbonate bzw. Phosphate von Kobalt, Kupfer und Mangan bei etwa 400 bis 600°C, insbesondere 420 bis 540°C (zweckmäßig mit Luft), läßt abkühlen, wäscht vorteilhaft nochmals mit reinem Wasser und teigt das erhaltene Oxidpulver mit einer z.B. wäßrigen Ammoniummolybdatlösung (20 bis 25 g MoO<sub>3</sub>/100 ml) an. Durch Ansäuern mit Salpetersäure wird Molybdäntrioxid auf den Katalysator aufgefällt; die erhaltene Masse, die eine geeignete Konsistenz haben sollte,

wird dann am besten direkt zu Strängen, Perlen oder Tabletten verformt, die in üblicher Weise nochmals kalziniert und dann im Wasserstoffstrom reduziert werden. Die Zugabe von  $\text{MoO}_3$  auf diese Weise ergibt eine deutliche Verbesserung der Verformbarkeit.

Die Wirkung der Nachbehandlung mit Molybdänverbindungen ist überraschend: Wie sich aus der nachfolgenden Tabelle ergibt, nimmt das Litergewicht und die Härte eines mit Molybdän behandelten Katalysators gegenüber einem unbehandelten Katalysator beträchtlich zu, gleichzeitig nimmt die Porosität mäßig ab. Die Härtezunahme ist natürlich für den technischen Wert des Katalysators außerordentlich wichtig. Überraschenderweise wird darüber hinaus eine ganz beträchtlich gesteigerte Hydrierungsgeschwindigkeit beobachtet: Unter vergleichbaren Bedingungen steigt z.B. der Umsatz von Adipinsäure zum Hexandiol von 55 % an einem Kontakt ohne Molybdäntrioxid auf 99 % an einem solchen mit 4 % Molybdänoxid.

Tabelle

	Litergewicht g/l	Porosität cm/g	Härtezahl
1) Kontakt ohne $\text{MoO}_3$	1 350	0,26	200
2) Kontakt mit 1 % $\text{MoO}_3$	1 660	0,20	688
3) Kontakt mit 2 % $\text{MoO}_3$	1 540	0,20	620
4) Kontakt mit 4 % $\text{MoO}_3$	1 700	0,16	524

Die Oberfläche nach BET wird trotz Verminderung der Porosität z.B. bei 4) gegenüber 1) nicht wesentlich verändert.

Der Katalysator eignet sich je nach äußerer Form als Füllung für einen geeigneten Druckreaktor, z.B. einen druckfesten Reaktions-turm (Festbettverfahren) oder zur Suspension in einem entsprechenden flüssigen Medium. Es bedarf nicht der Erwähnung, daß für beide Verwendungszwecke ein besonders abriebfester harter Katalysator von großer Wichtigkeit ist.

Für das Hydrierverfahren sind - wie eingangs erwähnt - ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, insbesondere der aliphatischen oder cycloaliphatischen Reihe mit z.B. 1 bis 20 C-Atomen geeignet.

Im Prinzip ist der Katalysator aber auch zur Umwandlung anderer, z.B. aromatischer oder olefinisch ungesättigter, ein- oder mehrwertiger Carbonsäuren in die entsprechenden - gegebenenfalls gesättigten - Alkohole und für andere Hydrierungen geeignet. Ein entsprechendes Beispiel wird nachstehend gegeben. Die zu hydrierenden Verbindungen können, von der Carbonsäuregruppe abgesehen, Kohlenwasserstoffstruktur haben oder substituiert sein. Die Substituenten können z.B. nicht hydrierbare, wie Amino- oder Hydroxylgruppen, oder hydrierbare, etwa  $\text{NO}_2$ -Gruppen, sein.

Von den geeigneten Ausgangsstoffen seien beispielsweise genannt: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Stearinsäure, Ölsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandisäure-(1,12), Benzoesäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-(1,8)-dicarbonsäure, Phenyllessigsäure, Cyclohexancarbonsäure, Hexahydroterephthalsäure,  $\epsilon$ -Hydroxycapronsäure, p-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure, m-Aminobenzoessäure,  $\beta$ -Aminopropionsäure und Brenztraubensäure. Selbstverständlich lassen sich auch Gemische von Carbonsäuren hydrieren. Ein Beispiel dieser Art ist das technische Carbonsäuregemisch aus Mono- und Dicarbonsäuren, das bei der katalytischen Oxydation von Cyclohexan mit Luft als Nebenprodukt anfällt.

Die Hydrierung der mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren findet in wässrigen oder alkoholischen Lösungen oder in einer Mischung von Wasser und Alkohol statt, wobei zweckmäßigerweise die hydrierte Verbindung - d.h. normalerweise ein Alkohol - als Verdünnungsmittel dient.

Die Verdünnung wird bevorzugt so gewählt, daß der Temperaturanstieg in adiabatisch betriebenen Reaktoren pro Durchgang  $30^\circ\text{C}$  nicht überschreitet. Geeignete Hydriertemperaturen liegen zwischen  $150$  und  $250^\circ\text{C}$ , insbesondere zwischen  $190$  und  $230^\circ\text{C}$ , der Druck sollte mindestens  $100$  bis  $150$  bar betragen, bevorzugt sind  $150$  bis  $280$  bar; höherer Druck ist zwar nicht von Nachteil, aber im allgemeinen ohne Vorteil.

Für die spezielle Verfahrensweise des Hydrierens an einem fest angeordneten Katalysator ist noch zu bemerken: Man verwendet im



allgemeinen Preßlinge in Strangform mit einem Durchmesser von 3 bis 5 mm und einer Länge von ca. 5 bis 15 mm oder Kugeln mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 3 bis 5 mm. Anders geformte Katalysatorpartikel haben in der Regel ein der Kugelform etwa entsprechendes Volumen oder äußeres Maß.

Die Reaktionsbedingungen werden in diesem Falle so gewählt, daß eine gleichmäßige Versorgung der Katalysatorfüllung mit Flüssigkeit gesichert ist, z.B. beträgt der Flüssigkeitsdurchsatz zwischen 20 und 40  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  (die Querschnittsfläche in Quadratmetern bezieht sich auf den leeren Reaktor). Die Gasbelastung kann dann ebenfalls bei z.B. 20 bis 40  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  liegen (wiederum bezogen auf Volumen des kontaktfreien Reaktors, bezogen auf 20°C).

### Beispiel 1

#### Katalysatorherstellung

Ein Katalysator (I) wird hergestellt durch zweistufiges Füllen eines Gemisches von Nitratlösungen, bestehend aus 38,3 kg einer 12,6 % Kobalt enthaltenden Kobaltnitratlösung, 6,53 kg einer 15,3 % Kupfer enthaltenden Kupfernitratlösung, 2,78 kg einer 12,6 % Mangan enthaltenden Mangannitratlösung und 0,199 kg einer 75,3 %igen Phosphorsäure mit 20 %iger Sodalösung. Dabei wird folgendermaßen verfahren: In einem ersten Rührbehälter (Nutzinhalt 6 l) wird die Nitratlösung, die einer Menge von etwa 1,5 kg Oxid/h entspricht, bei 50°C mit so viel Sodalösung unter gutem Rühren versetzt, daß ein pH von 8,5, mit einer Glaselektrode gemessen, aufrecht erhalten wird. Die unvollständige Fällung wird in einem zweiten Rührbehälter dann ebenfalls kontinuierlich mit weiterer Metallsalzlösung auf einen pH von 6,8 bis 7,5 gebracht, wobei die Fällung vollständig wird. Die Fällung wird gewaschen und getrocknet.

Dabei erhält man ein basisches Carbonat mit einer BET-Oberfläche von 120  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dieses Carbonat wird dann bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 540°C im Luftstrom zu Oxid zersetzt und mit vollentsalztem Wasser das restliche Alkali herausgewaschen. 4 kg des gewaschenen und getrockneten Oxids werden nun in einem Kneiter mit 652 g einer 25,5 %igen  $\text{MoO}_3$  enthaltenden Auflösung von technischem Molybdänoxidhydrat in wäßriger Ammoniaklösung

2321101

versetzt und durch Kneten vermischt. Man gibt außerdem die bei den Waschprozessen verlorene Phosphorsäure zu, trägt in den Knetter dann 285 g einer 65,3 %igen  $\text{HNO}_3$  und 1 300 g vollentsalztes Wasser ein und knetet intensiv 2,5 Stunden. Die Masse wird dann zu Strangpreßlingen verformt, getrocknet und bei  $500^\circ\text{C}$  6 Stunden kalziniert. Die erhaltenen Strangpreßlinge haben einen Durchmesser von 4 mm, ein Schüttgewicht von 1 700 g/l und eine Porosität von  $0,16 \text{ m}^3/\text{g}$ , die Härtezahl beträgt 524.

Die Härtezahl wird folgendermaßen bestimmt:

Man belastet 25 Strangpreßlinge mittels einer Schneidevorrichtung nacheinander mit steigendem Gewicht von 1; 2; 3...kg, bis alle Preßlinge zerstört sind.

Man notiert die Zahlen der bei den einzelnen Belastungen unzerstört gebliebenen Preßlinge und drückt sie als Prozentzahlen, bezogen auf die ursprüngliche Anzahl Körner (25) aus. Die Summe aller Prozentzahlen ergibt die Härtezahl.

Ein aus dem gleichen Oxid hergestellter Katalysator ohne aufgefälltes Molybdänoxid hat ein Schüttgewicht von 1 360 g/l und eine Porosität von  $0,26 \text{ m}^3/\text{g}$  sowie eine Härtezahl von 200. Die BET-Oberflächen beider Kontakte betragen etwa  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Beispiel 1 a

##### Hydrierung

Ein nach Beispiel 1 hergestellter Katalysator wird in einen 13 500 Gewichtsteile fassenden Reaktor eingefüllt und in üblicher Weise reduziert, bis etwa 85 % der theoretischen Wassermenge angefallen sind.

Es soll nun ein technisches Gemisch von Säuren, die als Nebenprodukte bei der Cyclohexanoxydation anfallen, bestehend zu 85 % aus Oxycaprönsäure und Adipinsäure im Verhältnis 1 : 1 sowie niedrigeren Dicarbonsäuren, hydriert werden. Nach dem Aufheizen auf  $205^\circ\text{C}$  werden stündlich 3 500 Teile einer 37 %igen wäßrigen Lösung des Säuregemisches dem Reaktor zugeführt, vom ablaufenden Gemisch werden nach Entfernung der niedrigsiedenden Alkohole und des Reaktionswassers 7 500 Teile je Stunde zurückge-

führt. Man erhält eine Gesamtflüssigkeitsbelastung von  $23 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  bei 280 bar und eine Wasserstoffbelastung von  $25 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  (Gasmenge definiert wie oben beschrieben). Das Zulaufgemisch hat eine Säurezahl von 62 und eine Esterzahl von 25.

Das rohe, durchhydrierte Gemisch hat eine Säurezahl von 1,8 und eine Esterzahl von 3,9. Nach dem Abtrennen des Wassers und der einwertigen Alkohole wird das rohe Diolgemisch fraktioniert. Man erhält aus 1 000 Teilen Rohdiol 850 g Hexandiol-1,6, was einer Ausbeute, bezogen auf Adipin- und Oxycaprinsäure, von 91 % entspricht.

Die mit der Zeit geringfügig abnehmende Aktivität läßt sich durch allmähliche leichte Anhebung der Reaktionstemperatur kompensieren. So ist z.B. nach 16 Wochen bei  $225^\circ\text{C}$  der Durchsatz unverändert und die Nebenproduktbildung nicht angestiegen.

Patentansprüche

- ① Im wesentlichen trägerfreier Kobalt-Katalysator vorzugsweise zur Hydrierung von Carbonsäuren zu Alkoholen, auf der Grundlage von Phosphorsäure enthaltenden Mischungen aus Kobalt, Kupfer und Mangan, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an Molybdänsäure bzw. Molybdänoxid.
2. Katalysator nach Anspruch 1, enthaltend 0,5 bis 5 Gewichtsprozent Molybdän, berechnet als Trioxid.
3. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß Anspruch 1, wobei Kobalt, Kupfer und Mangan, gegebenenfalls zusammen mit Phosphorsäure, in Form ihrer wäßrigen Salzlösungen gemischt und in fester Form ausgefällt sowie gegebenenfalls mit Wasserstoff behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man Kobalt, Kupfer und Mangan in an sich bekannter Weise im Gewichtsverhältnis des Kobalts zum Kupfer und/oder Mangan wie 2 : 1 bis 100 : 1 in Form ihrer wäßrigen Lösungen mit 0,1 bis 5 % Phosphorsäure (bezogen auf die als Oxide berechneten Metalle) mischt, die Lösung mittels einer Alkalicarbonatlösung bei einer Temperatur zwischen 30 und 70°C auf einen pH-Wert von wenigstens 8 bringt, wobei die oberhalb von pH 8 fällbaren Anteile der Lösung eine Suspension bilden, die Suspension zur Vervollständigung der Fällung auf einen pH-Wert unterhalb von 7,5 bringt, die ausgefällte Masse gewinnt, trocknet, bei 400 bis 600°C zur Umwandlung in die Oxide behandelt, die abgekühlte Masse gegebenenfalls nach einer Nachwaschung mit einer Lösung eines Salzes der Molybdänsäure tränkt und durch eine anschließende Säurebehandlung die Molybdänsäure auf der Masse fixiert sowie gegebenenfalls in an sich bekannter Weise formt, trocknet und reduziert.
4. Verfahren zur Hydrierung von ein- oder mehrwertigen - vorzugsweise aliphatischen, 1 bis 20 C-Atome aufweisenden - Carbonsäuren zu entsprechenden Alkoholen an einem festen, vorzugsweise fest angeordneten Katalysator auf der Grundlage von Kupfer und Mangan enthaltendem Kobalt bei einer Temperatur zwischen 190 und 230°C und einem Wasserstoffdruck von min-

destens 100 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator gemäß Anspruch 1 verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur unterhalb von 225°C hydriert.
6. Katalysator, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 3.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**